

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **04237908 A**

(43) Date of publication of application: **26 . 08 . 92**

(51) Int. Cl

H01B 13/00

H01B 1/22

H01B 5/14

(21) Application number: **03018317**

(22) Date of filing: **18 . 01 . 91**

(71) Applicant: **SUMITOMO METAL MINING CO LTD TOHOKU KAKO KK**

(72) Inventor: **YUKINOBU MASAYA
CHIKUI YASUO**

(54) FILM FORMING METHOD FOR TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a transparent conductive film forming method by which both electrical characteristics and optical characteristics especially of an ITO transparent conductive film can be improved.

CONSTITUTION: A paste made in such a way that superfine particle powder of indium-tin oxide particles is dispersed in a solvent together with a resin is applied or printed onto a resin film, and is subjected to a rolling process by a steel roller, after drying.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2994764号

(45)発行日 平成11年(1999)12月27日

(24)登録日 平成11年(1999)10月22日

(51)Int.Cl.⁶
H 01 B 13/00
1/22
5/14

識別記号
503

F I
H 01 B 13/00
1/22
5/14

503 B
A
A

請求項の数3(全5頁)

(21)出願番号 特願平3-18317
(22)出願日 平成3年(1991)1月18日
(65)公開番号 特開平4-237908
(43)公開日 平成4年(1992)8月26日
審査請求日 平成9年(1997)11月20日

(73)特許権者 000183303
住友金属鉱山株式会社
東京都港区新橋5丁目11番3号
(73)特許権者 000221959
東北化工株式会社
東京都品川区西五反田7丁目9番4号
(72)発明者 行延 雅也
愛媛県新居浜市王子町1-7
(72)発明者 筑井 泰夫
栃木県那須郡南那須町田野倉17
(74)代理人 弁理士 榊原 泰司 (外1名)
審査官 高木 正博
(56)参考文献 特開 平2-123623 (JP, A)

(54)【発明の名称】 透明導電膜の成膜方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 インジウム錫酸化物粒子の超微粒子粉を樹脂と共に溶剤中に分散せしめて成るペーストを樹脂フィルム上に塗布又は印刷し、更に乾燥して後、スチールロールによって圧延処理を施して成る透明導電膜の成膜方法。

【請求項2】 上記ペーストの固形成分中の上記インジウム錫酸化物粒子の体積含有率が60~80パーセントであることを特徴とする請求項1に記載の透明導電膜の成膜方法。

【請求項3】 上記スチールロールによる圧延処理における線圧力を300キログラム毎センチメートル以上に設定して行うことを特徴とする請求項1に記載の透明導電膜の成膜方法。

【発明の詳細な説明】

2

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、特にインジウム錫酸化物粒子(以下、ITOという)の透明導電膜を形成するための方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に、この種の透明導電膜は液晶表示装置等の各種表示装置における電極として広く用いられている。そして通常、ポリエチレン等の樹脂フィルム上に形成されるITO透明導電膜はマグネットロンスパッタ法等のドライプロセスにより成膜される。ところが、上記スパッタ法は真空状態下で行われるため、高価な装置が必要になるばかりか、生産性が低い。そこで従来かかるスパッタ法の代わりに所謂、ペースト法によるこの種成膜方法の技術が開発されている。

【0003】 即ちこのペースト法はITO微粒子を樹脂

及び分散剤と一緒に溶剤中に均一に分散せしめてペースト状にし、これを基板上に塗布した後乾燥せしめることにより成膜する方法である。このペースト法によれば、ITO透明導電膜を安価に形成することができる上に、製造工程における歩留りが高くなり生産性を向上することができる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、かかる従来のペーストでは、形成された導電膜の導電原理はITO微粒子相互の接近作用によって行われるものであるため、前記スパッタ法に比べて電気的抵抗値が大きくなると共に導電膜の膜厚が厚くなってしまう（1～3 μm程度）という問題があった。又、導電膜の表面の凹凸や導電膜内部のボイド（空隙）等によって光の散乱が生じ、このため導電膜の全光線透過率及びヘーズ値（導電膜の曇りの程度を表す数値）が著しく悪化してしまい、前述したような透明電極としてはもはや実用化することができないという不都合があった。尚、単なる帯電防止用の膜等として比較的グレードが低い場合の用途は残されている。

【0005】本発明はかかる実情に鑑み、導電膜の電気的特性及び光学特性の双方を改善し得る透明導電膜の成膜方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明による透明導電膜の成膜方法は、ITOの超微粒子粉を樹脂・溶剤に分散せしめて成るペーストを樹脂フィルム上に塗布又は印刷し、更に乾燥して後、スチールロールによって圧延処理を施すことにより行われる。

【0007】又、本発明方法において、上記ペーストの固形成分中の上記ITOの体積含有率が60～80%である。

【0008】更に、本発明方法は、上記スチールロールによる圧延処理における線圧力を300 kgf/cm以上に設定して行われる。

【0009】

【作用】本発明によれば、先ず、透明導電膜を形成すべきITOの超微粒子粉を用いて塗膜状にしたものロールによって圧延することにより、ITO微粒子を緻密化し、これにより形成された導電膜内のボイド（空隙）の発生を抑制することができる。又、かかるロールによる圧延処理により導電膜表面を平滑にし、この結果透明導電膜の電気的特性及び光学特性を改善することができる。尚、この場合、ITOの粒子径を、可視光線の波長に比べて小さく0.1 μm以下にすることにより光の散乱をなくしている。

【0010】又、本発明によれば、塗布されるペーストの固形成分中のITOの含有率を所定比率に設定したことにより、かかる電気的特性及び光学特性を有効且つ大幅に向上させることができる。即ち上記圧延処理を行う

際に緻密化されるITO粒子間の空隙を埋め尽くすだけの樹脂を必要とするが、この場合、ITO粒子の量が多くると樹脂がかかる空隙を完全に埋めることができず、従ってボイドが発生して光線透過率及びヘーズ値が悪くなる上に所謂、ポーラスな導電膜になってしまいその強度が低下する。一方、ITO粒子の量が少なすぎるとかかるITO粒子よりも過剰に存在する樹脂によってITO粒子同士の相互接近が妨げられ、この場合には導電膜の光学的特性は良好であっても電気的特性を向上させることは出来ない。従って、ペーストの固形成分中の樹脂とITO粒子との含有割合を最適にする必要があるが、このために本発明方法においてはITOの体積含有率が60～80%に設定されている。

【0011】更に、本発明によれば、スチールロールによる圧延処理における線圧力を300 kgf/cm以上に設定することにより、その上に導電膜が形成されるべき基板樹脂フィルムに機械的歪みを生じさせることなく、透明導電膜の電気的特性及び光学特性の双方を向上させることができる。

【0012】

【実施例】以下、本発明による透明導電膜の成膜方法の一実施例を詳細に説明する。先ず、基板である樹脂フィルム上に塗布すべきペーストの構成成分であるITOの超微粒子粉は、錫含有量2.8wt%で比表面積23 m²/g、平均粒径0.04 μmのものを用いる。そしてかかるITO超微粒子粉をアクリル樹脂を混入した溶剤中に分散せしめ、これによりアクリル樹脂系ペーストが形成される。この場合、ペーストの固形成分中のITO粒子の体積含有率としては、60～80%程度であることが好ましいが、ここでは55%，60%，70%及び75%の4種類のペーストを形成した。次に、各ペーストをスクリーン印刷法によりPETフィルム（厚さ100 μm）上に印刷し、70°Cで30分間赤外線により加熱して乾燥せしめるが、いずれのペーストの場合も12 cm×15 cm程度の広さの印刷領域を形成して行った。尚、上記樹脂としては、熱可塑性のアクリル樹脂やポリエステル樹脂を用い得る。又、上記溶剤としては、ミネラルスピリット、n-ブチルアルコール、ミクロヘキシルアルコール、ブチルカルビノニルアセテート、ブチルセロソルブ、酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン又はシクロヘキサン等を用い得る。

【0013】次に、樹脂フィルム上に上記スクリーン印刷法によって塗布されたペーストはスチールロールによって圧延処理されるが、このロール処理においてはその表面がハードクロムメッキされた直径150 mmの2本のスチールロールを使用し、その処理スピードが10 cm/秒となるようにかかるスチールロールの回転速度を設定した。このスチールロールによる圧延処理を行う場合、スチールロールの線圧力は300 kgf/cm以上

に設定して行われるが、特に $500 \sim 800 \text{ kgf/cm}$ の範囲が好ましい。これは、かかる線圧力が低過ぎると所望の圧延効果を得ることができず、一方、線圧力が高過ぎる場合には十分な圧延効果が得られて導電膜の電気的特性及び光学特性を向上させることができるもの基板である樹脂フィルムがスチールロールの圧力によって機械的に歪められてしまうため実用上使用し得なくなる。従って実用性を確保し且つ電気的特性等が向上するようにするために上記のようにスチールロールの線圧力を所定の大きさに設定して行う必要がある。

【0014】又、上記スチールロールの圧延処理に際して同時に加熱処理を行い、樹脂を硬化せしめるが、このための加熱処理温度は基板樹脂フィルムが加熱により歪みを生じない温度範囲(100°C 以下)に選定される。即ち導電膜の光学特性は加熱処理温度が高い程向上する傾向があり、一方、導電膜の表面抵抗は加熱処理温度が高過ぎると大きくなつて電気的特性が低下する傾向があるため、光学特性及び電気的特性の双方を向上させるためには、加熱処理温度を適正に設定する必要がある。本発明によればそのような加熱処理を行うための温度範囲は特に $40 \sim 60^\circ\text{C}$ であることが好ましい。表面抵抗が上記のような傾向を示すのは、加熱処理温度が高くなると基板樹脂フィルムが加熱変形を来し、上記圧延処理により緻密化されるべきITO粒子同士の相互接近が阻害されるためである。

【0015】スチールロールによる圧延処理時の線圧力及び加熱処理温度は上記のように設定されるが、これらの条件を適宜選定して前記4種類のペーストを用いて種々の透明導電膜を形成した。そしてその膜厚は約 $3 \mu\text{m}$ になった。

【0016】次に上述した方法により形成された透明導電膜の電気的特性及び光学特性等についての測定結果を図1乃至図4を参照して説明する。尚、これらの測定を行うに際してITO粒子の比表面積は米国カウンタークローム社製のQuanta sorb QS-10により、又、塗膜の全光線透過率及びヘーズ値(曇度)はPETフィルムと一緒にスガ試験機株式会社製の直読ヘーズコンピュータHGM-ZDPにより、更に表面抵抗は透明導電膜が形成された上記PETフィルムを $50\text{mm} \times 50\text{mm}$ の寸法に切り出した後三菱油化製のローレスタMCP-T400によりそれぞれ測定した。

【0017】図1及び図2はそれぞれITO粒子の体積含有率が55%及び70%である2種類のペーストを用いて透明導電膜を形成した場合の測定結果を示している。これらの図に記載されたグラフはスチールロールによる圧延処理時の線圧力に対する電気的特性(表面抵抗)及び光学特性(全光線透過率及びヘーズ値)の関係を表している。又、図3は、図1及び図2により表された測定結果に基いてスチールロールによる圧延処理時の加熱処理温度(25°C , 50°C 及び 80°C)に対

する電気的特性及び光学特性の関係を表したグラフである。ここで、電気的特性としての表面抵抗の具体的な数値は一応の目安として $500 \Omega/\square$ 以下であることが好ましく、従って図1から明らかのようにITO粒子の体積含有率が55%の場合はかかる表面抵抗値として良好な結果が得られない。一方、ITO粒子の体積含有率が70%の場合、図2から明らかのように線圧力が 300 kgf/cm 以上であると表面抵抗が著しく減少すると共に全光線透過率及びヘーズ値等の光学特性も良好な数値を示している。以上の測定結果によれば、少なくともITO粒子の体積含有率が70%の場合であつてスチールロールによる圧延処理時の線圧力を 300 kgf/cm 以上に設定することにより透明導電膜の電気的特性及び光学特性の双方を向上させることができることが判明した。又、ITO粒子の体積含有率が60%であるペーストにより形成した透明導電膜の電気的特性及び光学特性は、上記55%及び70%の場合の測定結果の略中間値になり、又、ITO粒子の体積含有率が75%のペーストの場合は上記70%の場合と略同様な数値になつた。従ってITO粒子の体積含有率は60~80%程度であることが電気的特性及び光学特性の双方を向上させる上で特に好ましい。

【0018】尚、図4はスチールロールによる圧延処理を複数回繰り返し行った場合の表面抵抗の変化を表したグラフであるが、図から明らかのように2回目以降の圧延処理によっては有効な表面抵抗の向上を期待し得ない。又、上記アクリル樹脂系ペーストの代わりに、PET樹脂系ペーストを用いて上記と同様に透明導電膜を形成した場合にも電気的特性及び光学特性の双方を向上させることができた。

【0019】

【発明の効果】上述したように、本発明方法によればこの種導電膜の電気的特性及び光学特性の双方を有效地に向上させることができ、因みに表面抵抗 $500 \Omega/\square$ 以下、全光線透過率70%以上、ヘーズ値10%以下の優れた特性を有するITO透明導電膜を形成することができた。又、かかる導電膜の膜厚を薄くすることにより、更に全光線透過率を高くすると共にヘーズ値を低くすることができ、これにより種々の透明導電膜に対する応用が可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明方法により形成したITO粒子の体積含有率55%のITO透明導電膜のロール線圧力に対する電気的特性及び光学特性の関係を示すグラフである。

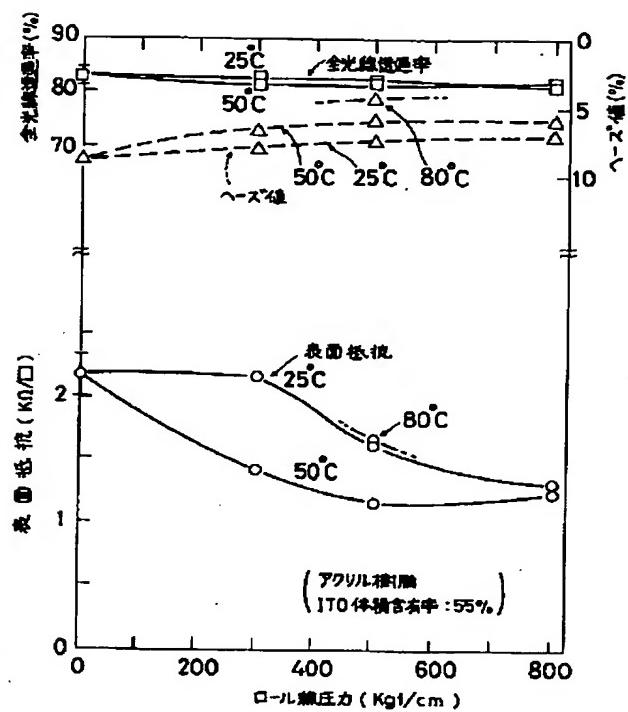
【図2】本発明方法により形成したITO粒子の体積含有率70%のITO透明導電膜のロール線圧力に対する電気的特性及び光学特性の関係を示すグラフである。

【図3】本発明方法により形成したITO粒子の体積含有率55%及び70%のITO透明導電膜のロール処理温度に対する電気的特性及び光学特性の関係を示すグラ

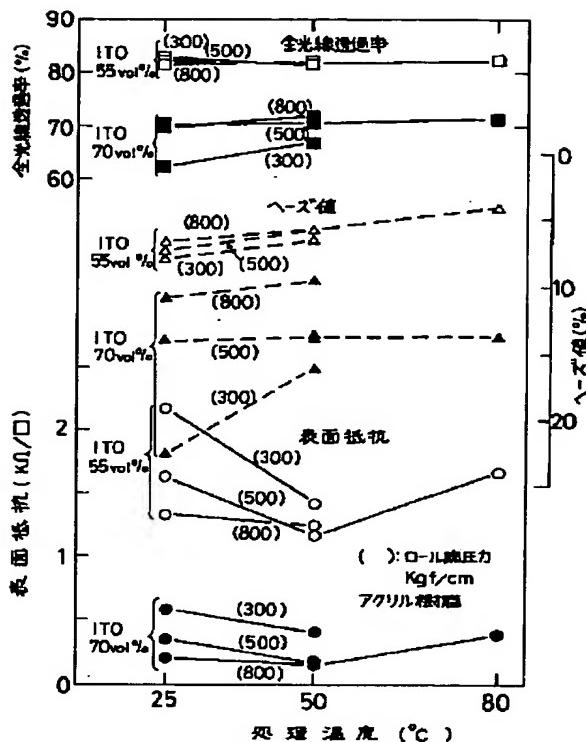
フである。

【図4】本発明に係るロール処理回数に対する表面抵抗

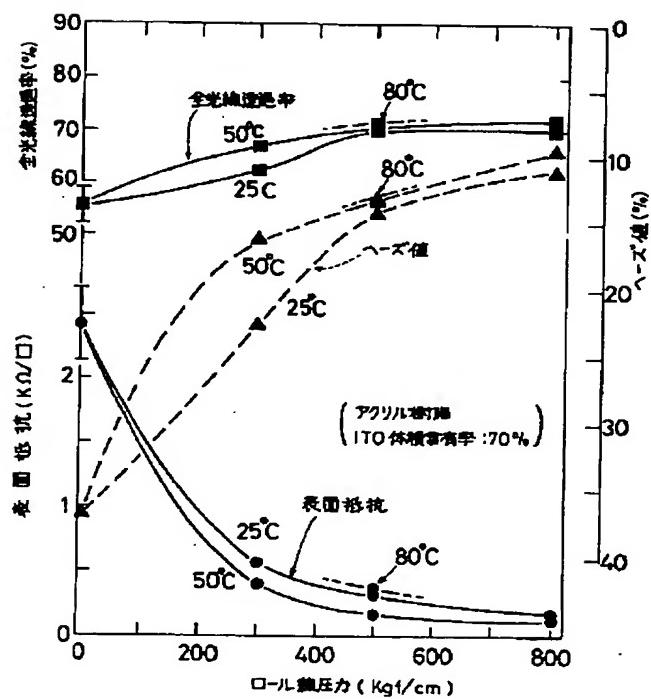
【図1】



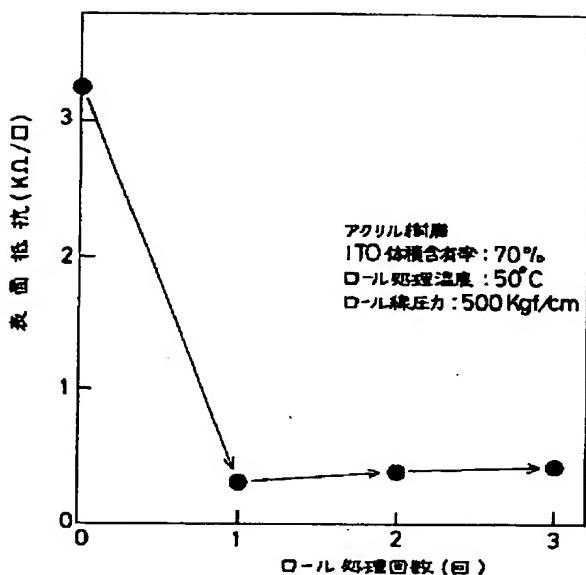
【図3】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int. Cl. ⁶, DB名)

H01B 13/00 503

H01B 5/14